

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08104060 A**

(43) Date of publication of application: **23 . 04 . 96**

(51) Int. Cl.

B41M 5/26
G11B 7/24

(21) Application number: **06264698**

(22) Date of filing: **04 . 10 . 94**

(71) Applicant: **RICOH CO LTD**

(72) Inventor: **HARIGAI MASATO**
KAGEYAMA YOSHIYUKI
DEGUCHI KOJI
YAMADA KATSUYUKI
IWASAKI HIROKO
IDE YUKIO

(54) **OPTICAL RECORDING MEDIUM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a phase-change optical recording medium having a high reflectance and being excellent in high contrast.

CONSTITUTION: In an optical recording medium having characteristics that an optical constant is changed before and after irradiation with light, an optical

recording material having an average coordination number of 2.0-3.0 is used as a recording material. The recording material is represented by a general formula $A_x B_{1-x}$, where A is one of Zn, Ga, In, Si, Ge, Sn, Bi, Sb, B is one of Se, Te, S, O, and (x) is a composition ratio determined by the range (2.0-3.0) of an average coordination number.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-104060

(43)公開日 平成8年(1996)4月23日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 1	7215-5D 7416-2H	B 4 1 M 5/ 26	X

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平6-264698

(22)出願日 平成6年(1994)10月4日

(71)出願人 000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 針谷 真人
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 影山 喜之
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 出口 浩司
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【目的】 高反射率で高コントラストにすぐれた相変化形光記録媒体を提供する。

【構成】 光の照射前後で光学定数が変化する特性を有する光記録媒体であって、その記録材料として平均配位数が2.0から3.0の間にある光記録材料を用いる。ここでの記録材料は一般式 A_xB_{1-x} で表わされ、AはZn、Ga、In、Si、Ge、Sn、Bi、Sbのうちのいずれか一種、BはSe、Te、S、Oのうちのいずれか一種、xは平均配位数のとりうる範囲(2.0～3.0)によって決定される組成比である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光の照射前後で光学定数が変化する特性を有する光記録媒体において、その記録材料の平均配位数が2.0～3.0の範囲にあることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 前記記録材料が下記一般式(1)



(式中、A: Zn、Ga、In、Si、Ge、Sn、Bi、Sbのうちから選ばれた少なくとも一種の元素、

B: Se、Te、S、Oのうちから選ばれた少なくとも一種の元素、

x: 平均配位数のとり得る範囲(2.0～3.0)によって決定される組成比、

である)で表わされる化合物を主成分としてなる請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 前記記録材料にAn、Ag、Cn、Cr、Ti、Co、MnTb、Sm、のうちから選ばれる少なくとも一種の元素を添加したことを特徴とする請求項1又は2記載の光記録媒体。

【請求項4】 前記記録材料の結晶化時の振幅減衰係数が0.6以下である請求項1～3のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項5】 記録層の上面及び下面に無機酸化物、無機硫化物、無機窒化物、又はこれらの混合物のうちから選ばれる少なくとも一種の材料からなる耐熱保護層を設けた請求項1～4のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項6】 最上層に金属反射放熱層を設けたことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は相変化形光記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 レーザービームの照射による情報の記録、再生、消去が可能な光メモリーとして相変化形光記録媒体の研究が活発化し、一部実用化されるに至っている。これらの多くはGe-Sb-Te系(特開昭62-73438号、特開昭63-228433号)の材料を使用している。一方、コンパクトディスク(CD)の完全互換をめざした研究も進んでおり、現在いくつかの種類が提案されている。その例としては、In-Se系を記録層とし、SiO₂を誘電体層、そしてCuを反射層に用いた構成のもの(第4回相変化記録研究会シンポジウム予稿集P. 82～86)や、記録材料としては従来のGe-Sb-Te系を用い、誘電体層にZnS・SiO₂、金属反射層にAuを用いた構成のもの(第5回相変化記録研究会シンポジウム予稿集P. 9～14)等があるものの、いずれも干渉効果を利用したものであるが、高反射率、高コントラストの実現や記録感度、オーバーライト特性の点においてまだ解決すべき課題が残さ

れている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、高反射率、高コントラスト、高記録感度、オーバーライト特性のすべてにおいて良好な光記録媒体を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、光の照射前後で光学定数が変化する特性を有する光記録媒体において、その記録材料の平均配位数が2.0～3.0の範囲にあることを特徴としている。かかる光記録媒体によれば、反射率60%以上でコントラスト0.55以上の光学特性と、高記録感度とが得られるだけでなく、消去特性の向上も期待できる。

【0005】 以下に、本発明をさらに詳細に説明する。そこで今、従来の高反射率、高コントラストを指向した光記録媒体を考案してみると、CDの完全互換ということで初期状態(結晶化状態)で70%以上の反射率、そして非晶質状態での反射率に対するコントラスト0.6以上の目標に設計してきたという経緯がある。しかしこれからわかるように、初期状態70%以上の反射率下で記録するためには、高出力のLDを必要とし、記録感度の点で問題を有しているのが現状である。そこで記録感度を高反射率タイプの光記録媒体で向上させるためのものが本発明である。本発明ではそれを実現するために、記録材料として平均配位数が2.0～3.0の間にある材料を選ぶという配慮がなされている。

【0006】 相変化形光記録媒体の場合、結晶状態にある膜にレーザー光を照射し非晶質化することによって記録を行なうのであり、従って、非晶質化が容易に実現すればこれが高感度化につながることになる。そこで記録材料の平均配位数が2.0～3.0の間にあれば非晶質化がしやすい傾向になることが予想できる(ガラスの形成能と平均配位数の関係はフィリップスにより解析されている。J. C. Phillips: J. Non-Cryst. Solids. 34 153 (1979))

【0007】 この様な材料として考えられるのは、一般式がA_xB_{1-x}で表わされ、AがZn、Ga、In、Si、Ge、Sn、Bi、Sbの中から選ばれた少なくとも一種の元素、BがSe、Te、Sから選ばれた少なくとも一種の元素からなる化合物が考えられる。特にこれらの化合物の平均配位数が2.3～2.6の間にあることが望ましい。また、A、Bの組成を決定するXの値は平均配位数が2.0～3.0の間になる様に決定されることが必要となる。例えばGe_xSe_{1-x}はX=0.5の時平均配位数は3.0になりX=0.5以上の時は3を越えてしまう。従ってX=0.5以下に組成を調整し、望ましくは上述のように可能であれば平均配位数が2.3～2.6の間になるようにすればよい。この様なXの値は0.15≤X≤0.30である。この様にして非晶

質化が容易となり高反射率タイプの材料でも記録感度の向上することが期待できる。

【0008】本発明においては、不純物としてAu、Ag、Cu、Cr、Ti、Co、Mn、Tb、Smの中から少なくとも一種の元素を添加することにより、主に A_2B_{1-x} 材料の結晶核の生成や成長を制御できる。そうしたことのできる理由は今のところ明瞭でないが、添加元素が結晶核として働いたり、ターミネータとして作用するのではないかと考えられる。なお、この時不純物の添加量においても記録材料の A_2B_{1-x} の平均配位数が2.0～3.0の間にあるように調整することが必要である。

【0009】本発明に係る記録材料は、高反射率、高コントラストを指向したものであることから、これを実現するために光記録媒体の層構成による多重干渉効果を利用することが望ましい。従って記録材料としては、光に対してある程度の透過成分を有するようなものがよい。具体的には、記録材料のバンドギャップが1.0 eV以上か、又はバンドギャップが1.0 eV以下の場合は記録層の膜厚はうすくして、光を透過しやすくする必要があり。しかしいずれの場合においても、消去時（結晶状態）の振幅減衰係数が0.6以下、好ましくは0.35以下にすることが必要である。これによる設計によって光記録媒体の多重干渉をうまく利用できる。

【0010】また、この時、多重干渉効果を向上させるために記録層の上下に誘電体層を設けることができる。この誘電体層に使用される材料としては、 SiO_2 、 SiO_x 、 ZnO 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 ZrO_2 等の無機酸化物、 Si_3N_4 、 AlN 、 TiN 、 BN 、 ZrN 等の無機窒化物、 ZnS 等の無機硫化物等を用いることができる。これらの材料を用いた誘電体層は耐熱保護層の役目と同時に多重干渉層としての役目もはたす。

【0011】干渉層としての重要な必要特性の1つに、できるだけ透明であることが挙げられる。即ち、与えられた波長域内でできるだけ光を吸収しないで透過する能力が大きいことが要求される。この能力は材料のバンドギャップで決定されるが、光学的な目安としては複素屈折率の虚数部の振幅減衰係数で示される。ある波長域で振幅減衰係数が大きい材料は、吸収が大きい又は反射が大きい。従って、対象としている波長域では、できるだけ振幅減衰係数 k が小さいことが望ましい。本発明に係る記録材料においては、350 nm～850 nmの波長域において、誘電体層の振幅減衰係数 k が0.2以下であれば十分に干渉効果を利用できる。

【0012】さらに本発明の光記録媒体は反射放熱層を有することも可能である。これは入射するレーザ光を熱的に制御する働きと記録層、誘電体層を透過した光を反射させ干渉を向上させる働き及び記録層に再吸収させる機能を持つ。反射放熱層材料としては、各種金属、合金

材料が使用可能であるが、Ag-Pd、Ag-Ti、Ag-Ni、Ag-Cr、Ag-Mn、Ag-Au、Ag-Al等の銀合金、Al-Ti、Al-Ni、Al-Mn、Al-Cr、Al-Zr、Al-Si等のAl合金が望ましい。特に耐久性を考えたときはAl-Zr-Fe合金が好適である。この時のZr、FeのAlに対する組成比は、合金膜の熱伝導率の低下を防止するため、2重量%以下であることが望ましい。

【0013】次に、本発明の具体的構成を図面を参照して説明する。図1は本発明の構成例を示すもので、基板1上に下部耐熱保護層2、記録層3、上部耐熱保護層4、反射放熱層5が設けられている。耐熱保護層はかならずしも記録層の両側に設ける必要はないが、基板がポリカーボネート樹脂の様に耐熱性が低い材料の場合には少なくとも下部耐熱保護層2を設けることが望ましい。

【0014】基板の材料は、通常、ガラス、セラミックスあるいは樹脂であり、樹脂基板が成形性、コストの点で好適である。樹脂の代表例としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂などがあげられるが、加工性、光学特性などの点でポリカーボネート樹脂が好ましい。また、基板の形状はディスク状、カード状あるいはシート状であってもよい。

【0015】耐熱保護層としては、前述したような無機酸化物、無機窒素化合物、無機硫黄化合物を用いることができるが、その他SiC、TaC、WC、TiC、ZrC等の炭化物やダイヤモンド状カーボンあるいはそれらの混合物を用いることもできる。これらの層は真空蒸着法、スパッタ法、プラズマCVD法、CVD法、イオンプレーディング法、電子ビーム法等により形成される。これらの層の膜厚は、その機能即ち耐熱保護層、多重干渉層によっても異なるが耐熱保護層として考えた時は200～5000 Å、好適には500～3000 Åとするのがよい。200 Å以下の場合には耐熱保護層としての機能がなくなり、また、5000 Åより厚くなると感度の低下や界面剥離が生じやすくなる。

【0016】反射放熱層としては、前述したような金属、合金材料を用いることができる。これらの層は、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、イオンプレーディング法、電子ビーム法等により形成される。膜厚は200～3000 Å、好適には500～2000 Åがよい。

【0017】また、本発明における記録層は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、イオンプレーディング法、電子ビーム蒸着法等により形成できる。記録層の膜厚は、高い反射率と高コントラストを実現するため、初期状態（結晶化状態）での振幅減衰係数が0.6以下にする必要性から、材料

によっても異なるがバンドギャップが1.0 eV以上のものは200 Å～2000 Å、好ましくは300 Å～1000 Åがよい。バンドギャップが1.0 eV以下のものは50 Å～500 Å、好ましくは100 Å～250 Åがよい。即ち、バンドギャップが1.0 eV以下の場合には吸収が大きくなるため、膜厚をうすくして、透過光を増大する必要がある。

【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

【0019】実施例1

ピッチ1.6 μm、深さ700 Åの溝付き、厚さ1.2 *

* mm、直径120 mmφのポリカーボネート基板上に表1に示す構成により、下部耐熱保護層、記録層、上部耐熱保護層及び反射放熱層を順次スパッタ法により積層した。この時、記録層単独の光学定数を測定するため、50×50×1 mmのガラス基板をセットしておいた。また、表2には、記録層の光学定数をスパッタ後のアモルファス状態のものと250℃でアニール後のクリスタル状態のものをエリプソメータ(λ=633 nm)で測定したものを示す。また、平均配位数と、表1での層B構成のもとでの光学特性のシュミレーション値をも示す。

【0020】

【表1】

層構成	成 膜 条 件		
	材 料	膜厚(Å)	製 法
下部耐熱保護層	ZnS・SiO ₂	800	rf・スパッタ
記録層	Bi _{99.75} Se _{59.75} Co _{0.75}	400	rf・スパッタ
上部耐熱保護層	AlN	300	rf・スパッタ
反射放熱層	Al ₉₈ Zr _{1.5} Fe _{0.5}	700	rf・スパッタ

【表2】

材 料	物 性		屈 折 率		振 幅 減 衰 係 数		平 均	シミュレーション値	
							配 位	結晶時	コントラスト
			アモルファス	クリスタル	アモルファス	クリスタル	数	反射率(%)	
Bi _{99.75} Se _{59.75} Co _{0.75}		5.235	5.193	3.568	0.374	約2.4	70.3	0.63	

【0021】次にディスク特性を評価した。先ず、得られたディスクを初期化(結晶化)した後、波長830 nm、線速1.3 m/s、周波数200 KHz、50%デューティ比で記録した後、周波数720 KHz、50%デューティ比でオーバライトを行なった。この時、周波※

※数720 KHzの信号のC/N及び消去比を測定した。結果を表3に示す。ただしPw:記録パワー、Pe:消去パワーである。

【0022】

【表3】

Pw/Pe (mW)		23/9	25/9	27/9	29/9
特 性	C/N (dB)	49	51	52	53
	消去比 (-dB)	24	25	25	25

また、反射率(グループ)は62%、コントラストは0.58であった。これより本発明の光記録媒体が高い反射率と高コントラストを有する光記録媒体を提供できることがわかる。

【0023】実施例2

★実施例1と同様な方法でスパッタ法により表4に示す構成のディスクを作製した。そしてこの時記録層単独の光学定数を測定した値を表5に、ディスク特性を表6に示す。ディスク条件は実施例1と同じである。

【表4】

★

層構成	成 膜 条 件		
	材 料	膜厚(A)	製 法
下部耐熱保護層	$\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$	1100	rf・スパッタ
記録層	$\text{Ge}_{0.36}\text{Se}_{0.60}\text{Ag}_{0.06}$	400	rf・スパッタ
上部耐熱保護層	AlN	300	rf・スパッタ
反射放熱層	$\text{Al}_{98}\text{Zr}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}$	700	rf・スパッタ

【0024】

【表5】

物 性 材 料	屈 折 率		振幅減衰係数		平 均 配 位 数	シェレフソン値	
	アモルファス	クリスタル	アモルファス	クリスタル		結晶時 反射率(%)	コントラスト
$\text{Ge}_{0.36}\text{Se}_{0.60}\text{Ag}_{0.06}$	5.392	5.692	1.661	0.821	約2.7	74	0.57

【0025】

【表6】

Pw/Pe (mW)		23/10	25/10	27/10	29/10
特 性	C/N (dB)	43	45	48	50
	消去比 (-dB)	23	23	24	24

【0026】このディスクの反射率は66%、コントラストは0.53であった。実施例1と同じくこの本発明の光記録媒体も高反射率、高コントラストであることがわかる。

【0027】実施例3

* 実施例1、2と同様な方法でスパッタ法により表7に示す構成のディスクを作製した。そしてこの時の記録層単独の光学定数を測定した値を表8に、そしてディスク特性を表9に示す。

* 【表7】

層構成	成 膜 条 件		
	材 料	膜厚(A)	製 法
下部耐熱保護層	$\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$	2200	rf・スパッタ
記録層	$\text{In}_{0.45}\text{Te}_{0.50}\text{Tb}_{0.05}$	140	rf・スパッタ
上部耐熱保護層	AlN	700	rf・スパッタ
反射放熱層	$\text{Al}_{98}\text{Zr}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}$	700	rf・スパッタ

【0028】

【表8】

物 性 材 料	屈 折 率		線偏減衰係数		平 均 配 位 数	Volkman値	
	750nm	830nm	750nm	830nm		結晶時 反射率(%)	コントラスト
In _{0.46} Te _{0.54}	2.877	2.368	0.861	0.479	約1.40	65	0.68

【0029】

【表9】

Pw/Pe (mW)		23/9	25/9	27/9	29/9
特 性	C/N (dB)	48	50	52	52
	消去比 (-dB)	25	25	26	26

【0030】このディスクの反射率は61%、コントラストは0.54であり、高反射率ディスクとして期待できるものである。

【0031】実施例4

実施例1、2、3と同様な方法でスパッタ法により表10に示す構成のディスクを作製した。そして記録層単独*

の光学定数を測定した。その値を表11に示す。また、この時のオーバーライトモードでのディスク特性を表12に示す。

【0032】

【表10】

層構成	成 膜 条 件		
	材 料	膜厚(Å)	製 法
下部耐熱保護層	ZnS・SiO ₂	1300	rf・スパッタ
記録層	Ga _{0.5} Se _{0.46} Cu _{0.06}	620	rf・スパッタ
上部耐熱保護層	AlN	300	rf・スパッタ
反射放熱層	Al _{0.8} Zr _{1.6} Fe _{0.6}	700	rf・スパッタ

【0033】

【表11】

物 性 材 料	屈 折 率		線偏減衰係数		平 均 配 位 数	Volkman値	
	750nm	830nm	750nm	830nm		結晶時 反射率(%)	コントラスト
Ga _{0.5} Se _{0.46} Cu _{0.06}	4.014	5.659	1.629	0.522	約1.4	58	0.52

【0034】

【表12】

Pw/Pe (mW)		23/11	25/11	27/11	29/11
特 性	C/N (dB)	40	45	47	47
	消去比 (-dB)	20	23	23	23

【0035】このディスクの反射率は55%、コントラストは0.50であり、実施例の本発明の光記録媒体も

高反射率、高コントラスト用光記録媒体として使用可能と考えられる。

【0036】実施例1～4より、本発明の相変化形記録材料は、高反射率、高コントラスト対応の光記録媒体として、記録感度の点からも十分に使用可能であることがわかった。また、くり返し使用においても、 3×10^3 回で劣化が認められておらず、これは反射放熱層にAl-Zn-Fe合金を用いた効果によるものと考えられる。

【0037】

【発明の効果】請求項1記載の光記録媒体によれば、平均配位数が2.0～3.0にある記録材料を用いることにより、記録時の非晶質化を容易にすることが可能となり、記録感度の向上をはかることができる。請求項2記載の光記録媒体によれば、高反射、高コントラスト、高い記録感度を有することが可能となる。請求項3記載の光記録媒体によれば、不純物を添加することにより、記録材料の結晶化速度を制御することが可能であり、消去特性を向上させることができる。請求項4記載の光記録媒体によれば、記録材料の結晶時の振幅減衰係数が0.*

*6以下（好ましくは0.35以下がよい）にすることにより光記録媒体の層構成による多重干渉効果を利用でき、高反射率、高コントラストが達成される。請求項5記載の光記録媒体によれば、耐熱保護層を有することにより、くり返し特性の向上及び、多重干渉効果による記録媒体の高反射率化及び高コントラスト化が期待できる。請求項6記載の光記録媒体によれば、反射放熱層を設けることにより、入射光の有効利用及び熱の蓄熱防止によるくり返し特性の向上が期待できる。

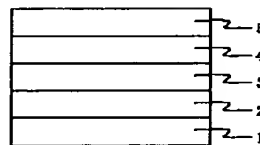
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光記録媒体の代表的な層構成を示した図。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部耐熱保護層
- 3 記録層
- 4 上部耐熱保護層
- 5 反射放熱層

【図1】



1. 基板
2. 下部耐熱保護層
3. 記録層
4. 上部耐熱保護層
5. 反射放熱層

フロントページの続き

(72)発明者 山田 勝幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

※

※(72)発明者 岩崎 博子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 井手 由紀雄

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内